



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Paulo Santiago Gómez Bown

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, FÍSICO-MECÂNICA E
DIELÉTRICA DE COMPÓSITOS MULTIFASE VÍTREA**

João Pessoa/PB
2018

PAULO SANTIAGO GÓMEZ BOWN

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, FÍSICO-MECÂNICA E
DIELÉTRICA DE COMPOSITOS À BASE DE MULITA E VIDRO**

Monografia apresentada ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba – DEMAT/UFPB como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Daniel Araújo de Macedo

João Pessoa/ PB
2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

g633c Bown, Paulo Santiago Gomez.

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, FÍSICO-MECÂNICA E DIELETRICA
DE COMPÓSITOS MULITA FASE VÍTREA / Paulo Santiago Gomez
Bown. - João Pessoa, 2018.

51 f. : il.

Orientação: DANIEL ARAÚJO DE MACEDO.

Coorientação: RAMON ALVES TORQUATO.

Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Mulita, resíduo de caulim, propriedades físicas. I.
MACEDO, DANIEL ARAÚJO DE. II. TORQUATO, RAMON ALVES.
III. Título.

UFPB/BC

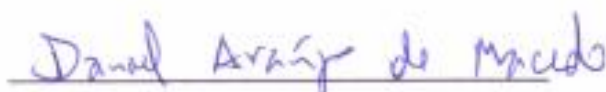
**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, FÍSICO-MECÂNICA E DIELETRICA
DE COMPOSITOS A BASE DE MULITA FASE VÍTREA**

Data de defesa: 30 de maio de 2018.

Período: 2017.2

Resultado: Aprovado

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Departamento de engenharia de materiais – Centro de tecnologia – UFPB



Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

Departamento de engenharia de materiais - Centro de tecnologia - UFPB



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Departamento de engenharia de materiais – Centro de tecnologia – UFPB

AGRADECIMENTOS

A Deus, que todos os dias da minha vida me deu forças para nunca desistir. Aos meus pais Pedro e Marcela, pelo amor, carinho e incentivo. Agradeço a Deus por vocês existirem em minha vida.

Agradeço, também, minha namorada Ana Luiza, pelo apoio incondicional, amor, carinho, cumplicidade e amizade.

Aos meus orientadores Prof. Daniel Macedo e Prof. Ramon Torquato, pela disponibilidade, orientação, incentivo e compreensão.

Agradeço aos meus amigos de longa data, que sempre me incentivaram e me proporcionaram momentos de descontração nas horas certas.

Meus agradecimentos também para meus amigos e colegas de UFPB, Diego, Onildo, Dennys, Rayane, entre tantos outros companheiros e irmãos na amizade, que fizeram parte da minha formação e sem dúvida, vão continuar presentes em minha vida!

Um agradecimento especial ao meu amigo e mestrando Rivaildo Miranda, por proporcionar todo tempo e atenção para elaboração do TCC, foi com certeza de vital importância na minha formação.

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	11
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos Específicos.....	2
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	2
2.1 Mulita.....	2
2.1.2 Estudos visando obtenção de cerâmicas a base de mulita	4
2.2 Argila.....	6
2.3 Caulim.....	7
2.3.1 Beneficiamento do caulim	8
2.3.1.1 Beneficiamento a seco	8
2.3.1.2 Beneficiamento à úmido	8
2.3.1.3 Resíduo de caulim	9
3. MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1 Materiais	11
3.2 Métodos	11
3.2.1 Preparação das formulações	12
3.2.2 Caracterização da matéria prima beneficiada.....	13
3.2.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	13
3.2.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX)	14
3.2.2.3 Análise Granulométrica	15
3.2.3 Obtenção dos compósitos	15
3.2.3.1 Prensagem	15
3.2.3.2 Secagem e sinterização	17
3.2.4 Caracterização físico-mecânica dos compósitos obtidos.....	19
3.2.4.1 Densidade aparente	19
3.2.4.2 Absorção de água	20
3.2.4.3 Porosidade aparente	20

3.2.4.4 Retração linear à queima.....	21
3.2.4.5 Resistência mecânica.....	21
3.2.5 Caracterização estrutural.....	22
3.2.5.1 Difração de Raios-X (DRX).....	22
3.2.5.2 Análise quantitativa: Refinamento Rietveld	22
3.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	22
3.2.6 Caracterização dielétrica	23
3.2.6.1 Espectroscopia de impedância.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Caracterização das matérias-primas.....	25
4.2 Caracterização estrutural dos compósitos	28
4.2.1 Difração de raios-X (DRX)	28
4.2.2 Análise quantitativa: Refinamento Rietveld.....	29
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4.3 Caracterização físico-mecânica	31
4.3.1 Porosidade aparente.....	31
4.3.2 Absorção de água.....	32
4.3.3 Densidade aparente.....	33
4.3.4 Retração linear de queima (RLq)	34
4.3.5 Tensão de ruptura a flexão (TRF).....	35
4.4 Caracterização dielétrica.....	35
CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS.....	39

RESUMO

Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é um alumino-silicato de grande importância tecnológica comumente obtido por reação no estado sólido entre caulinita e alumina em altas temperaturas de sinterização. O grande interesse pelo estudo das cerâmicas mulíticas e compósitos de matriz mulítica se deve as propriedades únicas que esse material apresenta, tais como baixa densidade, baixa condutividade térmica, baixa expansão térmica, baixa constante dielétrica, boa estabilidade química e refratariedade. Entretanto, devido a sua baixa disponibilidade na natureza, além do alto valor de suas matérias-primas, torna-se cada vez mais necessária a busca por tecnologias que entreguem melhor relação custo/benefício na obtenção desses materiais. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção de compósitos a base de mulita e vidro via sinterização reativa usando uma argila caulínica e resíduo de caulim, ambos do Estado da Paraíba, como materiais de partida. As matérias-primas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX) e análise granulométrica (AG). Formulações cerâmicas contendo argila e diferentes teores de resíduo de caulim (0, 30, 50 e 70 % em massa) foram prensadas a 40 MPa e sinterizadas em ar a 1400°C. As amostras sinterizadas foram estudadas por DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV, apenas para amostras com 50% de resíduo). Propriedades tecnológicas como densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água e módulo de ruptura à flexão também foram estudadas em função do teor de resíduo de caulim. As propriedades dielétricas foram analisadas espectroscopia de impedância. Os resultados de DRX de amostras sinterizadas indicaram a predominância da fase mulita, seguida de uma componente amorfa (fase vítrea) e quartzo como fase minoritária. A análise morfológica da amostra contendo 50% de resíduo evidenciou a formação de um material denso consistindo de mulita acicular imersa em uma matriz de fase vítrea (compósito mulita/vidro). Constatou-se que a adição do resíduo de caulim melhorou as propriedades físicas-mecânicas dos compósitos em relação a amostras derivadas de apenas argila. A melhoria de desempenho decorrente da adição do resíduo de caulim está associada a um processo de sinterização assistida por fase líquida, ativado pela presença de mica muscovita.

Palavras-chaves: Mulita, resíduo de caulim, DRX, propriedades físico-mecânicas.

ABSTRACT

Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) is an aluminosilicate of great technological importance commonly obtained by solid state between kaolinite and alumina at high firing temperatures. The main interest in the study of multi-layered and multi-matrix composite ceramics is due to the unique properties of this material, such as low density, low thermal conductivity, low thermal expansion, low dielectric constant, good chemical stability and good high temperature properties. However, due to its low availability in nature, in addition to the high value of its raw materials, it is increasingly necessary to search technologies that provide the best cost/benefit in obtaining these materials. In this context, the present work is focused on obtaining mullite/glass composites via reactive sintering of mixtures kaolinite clay- kaolin residue, both from the State of Paraíba. The raw materials were characterized by particle size analysis, X-ray fluorescence and X-ray diffraction. The samples were sintered at 1400°C and evaluated for apparent density, apparent porosity, water absorption, and flexural modulus as a function of the concentration of kaolin residue (0, 30, 50 and 70% by mass). The results indicated the predominance of the mullite phase, followed by an amorphous component (glassy phase) and quartz as minority phase. The morphological characteristics of the obtained composites were evaluated by scanning electron microscopy and evidenced the formation of dense material formed by acicular mullite immersed in a vitreous phase matrix at 1400°C . It was possible to observe that the addition of the residue improved the physical-mechanical properties of the composites. This improvement due to the addition of the kaolin residue is associated to a liquid phase assisted sintering process, activated by the presence of muscovite mica.

Keywords: Mullite, kaolin waste, XRD, Physical-mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	4
Figura 2: Fluxograma metodologia.....	12
Figura 3: compósito mulita/fase vítrea obtidos por sinterização reativa.	15
Figura 4: Prensa hidráulica utilizada na conformação dos corpos de prova.	16
Figura 5: (a) Ciclo de queima dos compósitos, (b) Forno utilizado no tratamento térmico.	18
Figura 6: Amostra utilizada na espectroscopia de impedância.....	24
Figura 7: Difrátogramas de raios X para as amostras estudadas: (A) argila e (B) resíduo de caulim.	26
Figura 8: Distribuição do tipo Gauss das formulações usadas no trabalho.....	27
Figura 9: Difrátograma dos compósitos obtidos para diferentes formulações.	28
Figura 10: Micrografias das superfícies de fratura dos compósitos obtidos com argila + 50% de resíduo: (a) 2 mil vezes e (b) 10 mil vezes.	30
Figura 11: Porosidade aparente para os compósitos obtidos.	31
Figura 12: Absorção de água para os compósitos estudados.....	32
Figura 13: Densidade aparente para os compósitos estudados.....	33
Figura 14: Retração linear de queima para os compósitos estudados.....	34
Figura 15: TRF em função concentração de resíduo de caulim.	35
Figura 16: (a) Gráfico capacitância x frequência (b) Gráfico constante dielétrica x frequência.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulações utilizadas na obtenção dos compósitos.....	13
Tabela 2: Composição química das matérias-primas.	25
Tabela 3: Quantidade relativa de fases obtidas pelo método Rietveld.	29
Tabela 4: Valores de constante dielétrica obtidos no ensaio de espectroscopia.	37
Tabela 5: Valores de capacitância obtidos no ensaio de espectroscopia.	37

1. INTRODUÇÃO

Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é um alumino-silicato de grande importância tecnológica comumente obtido por reação no estado sólido (sinterização reativa) entre caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e alumina (Al_2O_3) em temperaturas a partir de 1300°C . A proporção mássica estequiométrica da mulita corresponde a 71,8% de Al_2O_3 e 28,2% de SiO_2 , podendo ser obtida em formulações contendo até aproximadamente 74% de Al_2O_3 . O grande interesse pelo estudo das cerâmicas mulíticas e compósitos de matriz mulítica se deve as propriedades únicas que este material apresenta, tais como, baixa densidade ($3,17 \text{ g.cm}^{-3}$), baixa condutividade térmica ($k = 2,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), baixa expansão térmica ($20/200^\circ\text{C} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), baixa constante dielétrica ($\epsilon = 6,5$ em 1 MHz), boa estabilidade química e alta refratariedade (LIU et al., 1994; SOUZA et al., 2013).

A obtenção de mulita por sinterização reativa de fontes sílico-aluminosas ocorre por difusão iônica das espécies envolvidas, íons Al^{+3} difundem-se para o interior das camadas de SiO_2 formadas durante a decomposição da caulinita ($> 500^\circ\text{C}$), caracterizando a mulitização como um processo lento e termicamente ativado (AKSAY et al., 1995; PANNEERSELVAM et al., 2003). Matérias-primas naturais e sintéticas como caulim, alumina, além de resíduos têm sido utilizadas na obtenção de cerâmicas à base de mulita (CHEN et al., 2000; SADIK et al., 2014; THAKUR et al., 2015).

O caulim tem um vasto campo de aplicação industrial, principalmente por ter características bastante tecnológicas, dentre elas: Coloração branca, baixa condutividade térmica e baixa granulometria. Sendo assim, o caulim tem se destacado por apresentar boas propriedades e baixo custo de obtenção.

Entretanto, a indústria da mineração e beneficiamento de caulim produz milhares de toneladas de caulim por ano, sendo um importante segmento econômico. Entretanto, a indústria do caulim também produz uma elevada quantidade de resíduo. Normalmente, dois tipos de resíduos são gerados por essa indústria; um “grosso” (com tamanho de partículas $> 200 \mu\text{m}$), que é constituído basicamente por quartzo e é gerado na primeira etapa do beneficiamento do caulim, e um “fino” que é oriundo da etapa de purificação do caulim através de processos de separação à úmido do caulim da ganga do minério (MENEZES et al., 2007).

Apesar da preocupação das indústrias de cerâmicas com as etapas da extração e beneficiamento do caulim, o seu resíduo ainda é um material pouco aproveitado em aplicações industriais. Pesquisas recentes vêm sendo dedicadas ao reaproveitamento do resíduo de caulim através de sua incorporação em formulações cerâmicas, para a produção de materiais cerâmicos tradicionais, dentre eles telhas, blocos e revestimentos cerâmicos (MENEZES et al., 2009; BRASILEIRO et al., 2006).

Recentemente, Alves et al. (2016). reportaram a obtenção de cerâmicas refratárias a base de mulita utilizando argila caulinítica e resíduo de caulim oriundos do estado da Paraíba como materiais de partida.

Nesse contexto, esse trabalho teve com objetivo geral realizar a caracterização estrutural, físico-mecânica e dielétrica de compósitos à base de mulita e vidro obtidos via sinterização reativa de misturas contendo uma argila caulinítica e resíduo de caulim, ambos do Estado da Paraíba.

1.1 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral do trabalho faz-se necessário os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização química e mineralógica das matérias-primas;
- Obtenção dos compósitos via sinterização reativa de misturas contendo argila caulinítica e resíduo de caulim;
- Caracterização estrutural e físico-mecânica dos compósitos obtidos;
- Determinação da capacitância e constante dielétrica.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Mulita

A mulita tem sido alvo de diversas pesquisas científicas devido a sua importância no desenvolvimento dos materiais cerâmicos, podendo ser encontrada

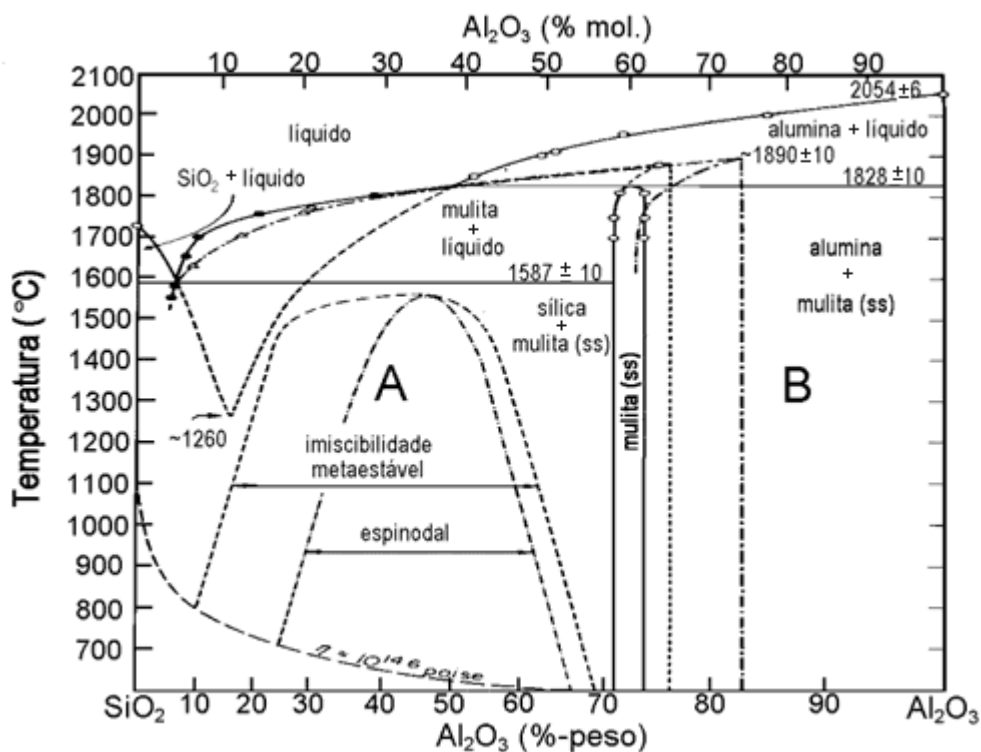
em diversos produtos denominados de cerâmicas tradicionais, tais como: porcelana, sanitários, azulejos, refratários, entre outros. Além destas aplicações, a mulita vem se difundindo pelo cenário das cerâmicas avançadas (KLEEBLE et al., 2001).

O grande interesse pelo estudo das cerâmicas mulíticas e compósitos de matriz mulítica se deve as propriedades únicas que este material apresenta, tais como, baixa densidade ($3,17 \text{ g.cm}^{-3}$), baixa condutividade térmica ($k = 2,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), baixa expansão térmica ($20/200 \text{ }^{\circ}\text{C} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), baixa constante dielétrica ($\epsilon = 6,5$ em 1 MHz), boa estabilidade química e boas propriedades a altas temperaturas (SCHNEIDER et al., 2008; BARTSCH et al., 1999).

A mulita estequiométrica de composição 3:2 foi assim nomeada após a sua descoberta na ilha Hedribean de Mull na costa oeste da Escócia. Este material é muito raro na natureza, tendo sua importância somente reconhecida no século passado pelo trabalho pioneiro de Browen e Greig (1924). Este tardio reconhecimento pode ser atribuído a dois fatores: a rara ocorrência de mulita na natureza e a incorreta identificação de mulita como silimanita em alguns estudos iniciais (AKSAY et al., 1991). Segundo Kanka et al. (1994), a dificuldade em produzir a mulita por sinterização está em encontrar a melhor temperatura de sinterização, pois em temperaturas mais baixas não se alcança uma densificação satisfatória e em temperaturas muito elevadas ocorre um crescimento secundário de grãos, que influencia de maneira desfavorável as propriedades dos materiais. Pode-se dizer que as diferenças de temperatura encontradas na obtenção da mulita devem-se, basicamente, às condições experimentais, que abrangem desde os tipos de materiais precursores até as reações químicas que ocorrem.

Para se compreender o processo de obtenção de mulita a partir de fontes sílico-aluminosas, tendo em vista que o processo de mulitização ocorre por difusão iônica de íons Al^{3+} no interior do SiO_2 , é extremamente necessário o entendimento do seu diagrama de fases que no caso da mulita é o diagrama do sistema binário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, conforme representado na figura 1.

Figura 1: Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: AKSAY et al., 1975.

Nos últimos anos vem crescendo o número de estudos para obtenção de mulita. A composição, pureza dos reagentes, os processos de síntese utilizados ditam as propriedades da mulita. Deste modo, a escolha de um determinado processo de síntese é um passo fundamental para obter mulita com propriedades e aplicações desejadas.

2.1.2 Estudos visando obtenção de cerâmicas a base de mulita

Dentre os métodos analisados pode-se destacar o estudado por Feitosa (2010), que analisou a obtenção de mulita via ativação mecânica de bauxita e quartzo. Menezes et. al., estudaram a obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. O resíduo foi fisicamente e quimicamente caracterizado e em seguida misturado com acetato de alumínio para a produção do precursor da mulita. Os resultados indicaram que a sílica obtida da casca de arroz e

o acetato de alumínio podem ser utilizados com sucesso para a produção de corpos mulíticos porosos com porosidades superiores a 48%.

Menezes et al. (2009). também analisaram a viabilidade de utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos. Formulações contendo resíduo de caulim e alumina foram desenvolvidas e homogeneizadas por mistura via úmida em moinho de bolas. Em seguida confeccionaram-se corpos de prova por prensagem uniaxial, que foram submetidos à sinterização em diferentes temperaturas. Os resultados evidenciaram que a temperatura de queima mais adequada varia de acordo com a composição e o teor de resíduo presente nas formulações. Temperaturas de queima muito elevadas podem conduzir o material a superqueima e que formulações contendo teores de resíduos superiores a 40% podem ser utilizadas para a produção de corpos mulíticos com elevada resistência mecânica, da ordem de 75 MPa.

No trabalho realizado por Ferrari e Rodrigues (2000). houve um estudo da evolução microestrutural de refratários de alumina contendo diferentes teores de agregado mulita-zircônia, submetidos a tratamentos térmicos de 2, 6 e 18 dias, a 1400 °C e 1500 °C. Foram formulados ainda, alguns tijolos contendo microssílica a fim de induzir a formação de mulita. Para comparação, esses tijolos foram submetidos ao tratamento térmico de 6 dias à 1500 °C. Os tratamentos térmicos aplicados permitiram aproximar-se do uso do refratário considerando apenas o efeito do tempo e da temperatura. Aplicou-se o método de Rietveld para a análise quantitativa das fases. Reações de interface entre a alumina e o agregado e entre a alumina e a microssílica, ativadas pela temperatura, puderam ocorrer, resultando na mulitização do sistema em questão. O efeito da mulitização foi especialmente notado nos resultados de módulo de ruptura para os materiais que continham microssílica.

Gonçalves et al. (2009). examinaram a mulita com composição $1,4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ sintetizada a partir de α -alumina comercial (Alfa Cesar Company) e de sílica obtida da calcinação da casca de arroz. Essa sílica possui alta área superficial, alta pureza e pequeno diâmetro médio de partícula. Pós de sílica e de alumina foram misturados na proporção estequiométrica $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ correspondente a 71,8 % em peso de Al_2O_3 e 26,2 % em peso de SiO_2 , homogeneizados em moinho de disco orbital de alumina antes e após a calcinação a 1100 °C, durante 4 h, ao ar. Em seguida, os pós foram prensados uniaxialmente sob uma pressão de 1200 MPa. Os corpos a verde foram sinterizados a 1650 °C, por 4 h, ao ar. As densidades dos corpos

sinterizados foram determinadas pelo método hidrostático. Os resultados obtidos mostram que é possível sintetizar mulita de alta pureza, com pouca fase vítrea, a partir da α -alumina e sílica, obtida da casca de arroz purificada e calcinada.

Gomes et al. (2012). estudaram a síntese de pós de mulita em nano escala de bentonitas desestratificadas. Para o processo de delaminação as amostras foram reidratadas, congeladas e desaglomeradas em moinho de bolas e em seguida submetida à centrifugação, de modo a produzir um precursor para a síntese de nano partículas de mulita. Brasileiro et. al., examinaram a exequibilidade da utilização de energia de microondas como uma alternativa para sintetizar mulita a partir do resíduo de caulim, uma vez que a utilização de energia de microondas na síntese de materiais tem vindo a ganhar importância pela velocidade e economia quando comparado com os métodos convencionais. As composições estudadas (residual caulim + alumina) foram estabelecidas de acordo com a estequiometria da mulita. As amostras foram sinterizadas em um forno de microondas variando a temperatura e o tempo.

Requena et al. (1996). estudaram a obtenção de compósitos contendo uma matriz vítrea e mulita via sinterização reativa entre camadas de caulinita e alumina. Os autores relatam a obtenção de um substrato cerâmico de baixo custo, com porosidade fechada controlada, constante dielétrica igual a 4 em 1 MHz e coeficiente de expansão térmica próximo ao do silício, para aplicações em eletrônica.

2.2 Argila

O termo argila pode ser usado para classificar materiais resultantes do intemperismo, da ação hidrotérmica ou que se depositaram com sedimentais fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. Após a secagem a argila perde a plasticidade e quando submetidas a temperaturas elevadas, acima de 1000°C, apresentam alta resistência mecânica (SANTOS, 1989). De acordo com a classificação da Associação Brasileiras de Normas Técnicas (ABNT), argila é composta por partículas coloidais de diâmetro inferior a 5 μm , com alta plasticidade quando úmida, e que, quando seca, forma torrões de difícil desagregação.

Atualmente dentre as argilas utilizadas o caulim tem ganhado destaque. O caulim é um minério composto de silicatos de alumínio hidratado e apresenta

características especiais que permite sua utilização na produção de cerâmicas à base de mulita (PANNEERSELVAM, 2013).

2.3 Caulim

Caulim é o nome comercial dado a uma argila branca ou quase branca constituída essencialmente de caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$). Os tipos de caulim variam de acordo com suas características físicas: Alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade, forma de partículas, entre outros. O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, como seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. O caulim é basicamente uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro (LUZ, 2003).

Os caulins são formados por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Contém também outras substâncias sob a forma de impurezas; palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, entre outros. A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4. Embora o mineral caulinita seja o principal constituinte do Kaolin, outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio acham-se geralmente presentes (GIESE e OSS, 2002).

O caulim tem um vasto campo de aplicação industrial, principalmente por ter características bastante tecnológicas, dentre elas: inércia química, coloração branca, baixa condutividade térmica e elétrica, pouco abrasivo e baixa granulometria.

Desta maneira, podemos afirmar que o caulim é um mineral industrial que tem em suas propriedades a ampliação do seu uso, além de se ter como aliado seu baixo custo se comparado à maioria dos materiais concorrentes (ALVES, 2016).

Em função de suas propriedades físico-químicas e seu baixo custo de obtenção e processamento, o caulim pode ser utilizado em diversos produtos industriais, com destaque para a fabricação de papéis, cerâmicas tradicionais e refratárias.

2.3.1 Beneficiamento do caulim

O caulim no seu estado natural se encontra associado a impurezas que vão comprometer as características e qualidades deste material, podendo assim não atender as especificações do mercado, sendo assim recomendado o processo de beneficiamento, com intuito de adequá-lo ao uso industrial. Este processo pode ser via seca ou via úmida.

2.3.1.1 Beneficiamento a seco

Este processo é considerado mais simples, e é realizado quando o caulim apresenta alvura e distribuição granulométrica adequada, seguido por um baixo teor de quartzo. Neste processo a etapa inicial é a fragmentação abaixo de 2,54 cm, que pode ser feita através de um britador, e em seguida é conduzido para secagem em secadores rotativos. Após seco, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos, para então ser classificado, por tamanho, através de um processo de flotação, onde as partículas mais finas são conduzidas para o topo do aero separador por uma corrente de ar quente, havendo assim a separação de partículas. No estando dificilmente se encontra caulim com esses pré-requisitos no estado natural, portanto o beneficiamento a úmido é predominantemente utilizado (LUZ E CHAVES, 2000).

2.3.1.2 Beneficiamento à úmido

As impurezas no caulim, do tipo óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, influenciam diretamente as propriedades de alvura e abrasão do caulim. A eliminação destas impurezas pode ser feita através do beneficiamento a úmido, que envolve as etapas de dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alveamento químico, filtragem e secagem (LUZ E CHAVES, 2000).

Este tipo de beneficiamento se inicia na desagregação, onde o material bruto é transformado em polpa através da adição de água, dispersantes químicos e reagentes reguladores de PH no misturador, posteriormente a polpa é transportada para a etapa de peneiramento que atua como uma floculação seletiva, durante este transporte até a etapa de peneiramento vai ocorrer o desaeramento, eliminando assim impurezas com dimensão superior a 0,25mm, constituídos normalmente por quartzo, mica, feldspato, entre outros. Para a remoção destas impurezas vai ser utilizada a peneira.

Após o desareamento, o caulim, na forma de polpa, é estocado em tanques, no próprio local da usina, onde é submetido a uma série de análises e eventualmente blendado com outros caulins e a seguir beneficiado para obter-se um produto com especificações desejadas (LUZ E CHAVES, 2000).

Depois da etapa de estocagem, o material sedimentado em cada tanque de decantação é escolhido, de acordo com sua utilização final, passando posteriormente pela etapa de filtração, secagem, calcinação e transporte sendo levados em grandes sacos ou pode passar pela etapa de filtração, redispersão e transporte ainda na forma de polpa.

2.3.1.3 Resíduo de caulim

A demanda contínua por maiores índices de produtividade na economia mundial levou ao rápido decréscimo dos recursos naturais e ao mesmo tempo, à geração de grandes quantidades de resíduos e subprodutos, a maioria deles não reciclados diretamente. Nos últimos anos diferentes setores industriais têm sido mencionados como fonte de contaminação e poluição do meio ambiente, devido às enormes quantidades de resíduos produzidos (MENEZES et al., 2007).

A reciclagem pode ser definida por ser um conjunto de técnicas cuja finalidade é aproveitar rejeitos e detritos e reintroduzi-los no ciclo de produção. A partir destas técnicas, você pode ter várias vantagens como a diminuição de custos de produção, fornece matérias primas alternativas, conserva materiais não renováveis e principalmente dá uma melhoria da saúde na população, justamente pelo fato de reduzir a destruição da fauna e flora da região.

O grande problema da extração e beneficiamento do caulim é justamente o fato de haver um grande acúmulo de resíduos, que acabam por ser jogados em lugares inapropriados, causando estragos na paisagem local, sendo despejados em terrenos baldios, córregos, mangues, entre outros locais, causando danos irreversíveis.

Menezes et al. (2009) notaram que os resíduos apresentam teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , o teor de MgO foi inferior a 3% e o teor de álcalis em Na_2O , inferior a 1,5%. Constata-se que os resíduos apresentam elevado teor de K_2O , o que, pela formação geológica de onde é extraído o caulim, deve estar associado a micas e feldspatos presentes no material.

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos, em virtude da grande quantidade de rejeitos produzidos, porém estas indústrias podem obter vantagens no seu processo produtivo com a incorporação de resíduos entre suas matérias-primas, a exemplo da economia de matérias-primas de elevada qualidade, cada dia mais escassas e caras, a diversificação da oferta de matérias primas, e a redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (MENEZES et al. 2009).

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois tipos de resíduos que são lançados no ecossistema. O primeiro resíduo é constituído basicamente por quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cujo volume gerado é cerca de 8%. O segundo resíduo é procedente das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, em razão da quantidade resultante ser significativa, em torno de 26% da produção bruta, é que se configura como um problema, apesar de não ser tóxico. Esse processo de beneficiamento fornece ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes o que permite a sua utilização como matéria-prima de primeira qualidade, já que separa o quartzo da caulinita (SILVA et al., 2017).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para obtenção das pastilhas cerâmicas, foram utilizados como matérias primas, os seguintes materiais:

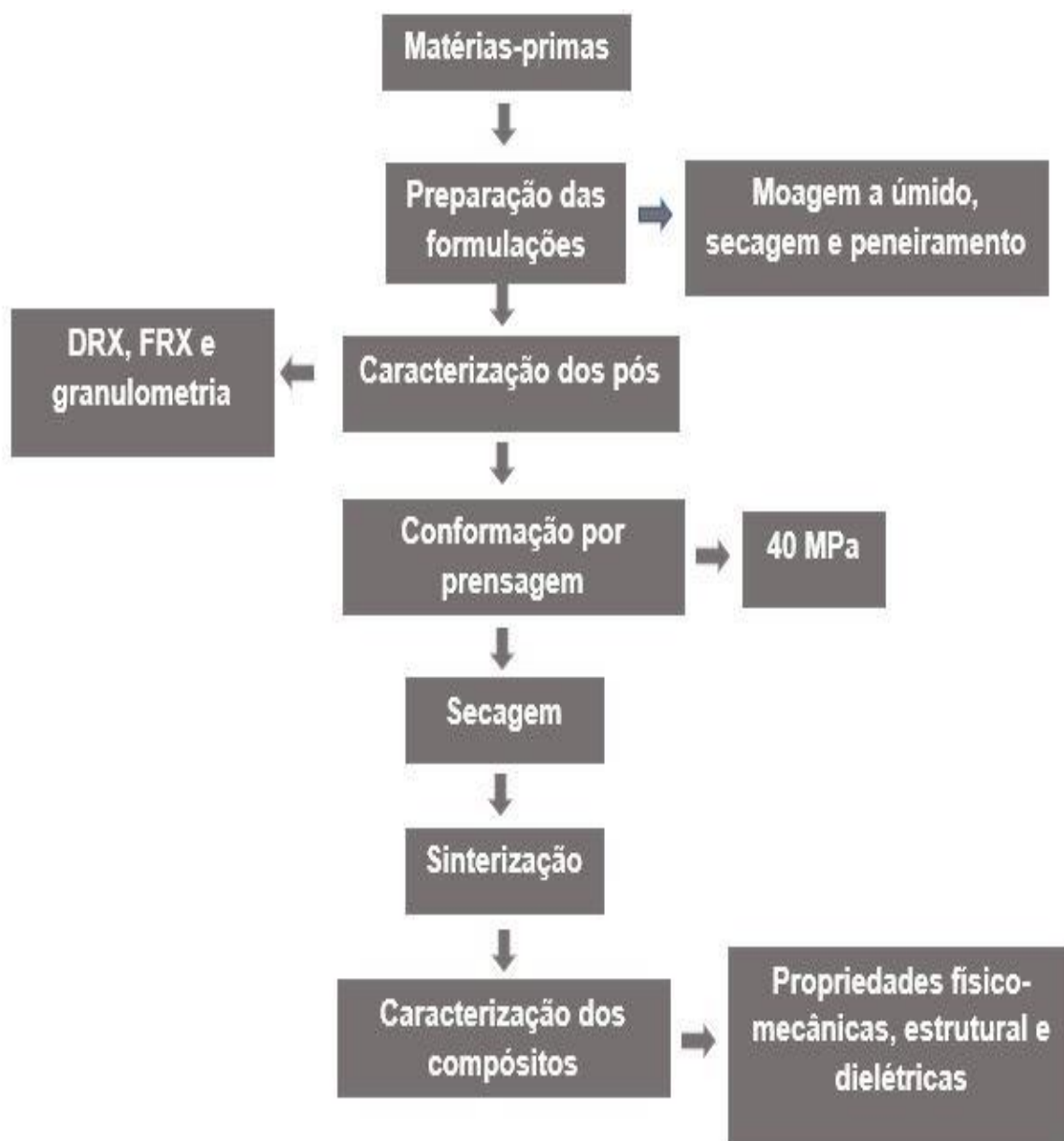
- Argila caulinítica: matéria-prima natural, proveniente do município de Alhandra-PB e cedido por uma indústria cerâmica localizada em João Pessoa-PB;
- Resíduo de caulim: proveniente do beneficiamento de caulins primários, extraídos da planície pegmatítica da Borborema, localizado no município de Juazeirinho-PB e cedido por uma indústria beneficiadora localizada em Campina Grande-PB;

3.2 Métodos

Inicialmente as matérias primas foram secas a uma temperatura de 110 °C por 24 horas e desaglomeradas em um almofariz. Formulações contendo argila caulinítica e resíduo de caulim (30, 50 e 70% em massa de resíduo) foram preparadas com o intuito de avaliar a potencialidade do resíduo de caulim na obtenção de compósitos a base de mulita e vidro. As matérias-primas foram misturadas e moídas a úmido em moinho de bolas, com intuito de obter uma massa homogênea e de boa reatividade química. Após esta etapa as formulações passaram por uma etapa de secagem e posteriormente foram destorroadas e peneiradas antes de serem conformadas. Para obtenção dos corpos de prova as formulações foram compactadas por prensagem uniaxial, em uma prensa hidráulica. Os corpos de prova prensados foram secados por um período de 24h e após a secagem, os corpos de prova foram sinterizados a 1400 °C.

O fluxograma, exposto na Figura 1, mostra as etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho.

Figura 2: Fluxograma metodologia.



Fonte: Elaboração própria.

3.2.1 Preparação das formulações

Inicialmente as matérias-primas foram formuladas (0, 30, 50 e 70% em massa de resíduo) através da moagem a úmido em moinho de bolas durante 5 h, mantendo-se a proporção mássica material/bolas/água de 1:4:2. Posteriormente as formulações foram secas em estufa a 110 °C por 48h, destorroadas em almofariz e então peneiradas em peneira de 150 mesh (0,094mm).

Tabela 1: Formulações utilizadas na obtenção dos compósitos.

Composição	Argila caulinítica (%)	Resíduo de caulim (%)
A	100	0
D	70	30
F	50	50
H	30	70

Fonte: Elaboração própria.

3.2.2 Caracterização da matéria prima beneficiada

Após a etapa de formulação e beneficiamento por moagem a úmido, os materiais foram caracterizados por difração de raios-x (DRX), fluorescência de raios-x (FRX) e análise granulométrica.

3.2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociência, dentre outros (SANTOS, 1975).

A difratometria de raios X é usada para determinação da estrutura cristalina e da composição mineralógica do material. Quando os raios X são espalhados pela

rede cristalina ocorre a interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva como destrutiva). O resultado deste fenômeno é a difração que obedece a lei de Bragg. Segundo a lei de Bragg, as condições para que haja interferências construtivas do feixe de raios-X no ângulo θ , devem satisfazer a equação:

$$n\lambda = 2d.\text{sen}(\theta) \quad \text{Equação 1}$$

Onde: n é um número inteiro;

d é a distância interplanar;

θ é o ângulo de incidência;

λ é o comprimento de onda da radiação.

Os ensaios de DRX foram realizados na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), utilizando difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-7000, com radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) obtida com tensão de 30 kV, corrente de filamento de 30 mA no modo contínuo com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$.

3.2.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A espectrometria por fluorescência de raios-X é um método analítico para a determinação da composição química de materiais em geral, passando cada vez mais a desempenhar papel marcante especificamente na geoquímica de minerais e rochas (DUTRA e GOMES, 1984).

Os ensaios de FRX foram realizados na Universidade Federal da Paraíba (UFPB) utilizando equipamento da Shimadzu, modelo EDX – 700 e atmosfera a vácuo. As formulações foram peneiradas em peneira 200 mesh antes da realização do ensaio.

3.2.2.3 Análise Granulométrica

O ensaio de granulometria é fundamental importância para compreender e associar os resultados obtidos nesse trabalho ao tamanho de partícula das matérias-primas utilizadas.

Os ensaios de granulometria foram realizados na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), utilizando a técnica de difração à laser, no equipamento CILAS, modelo 1090, no modo líquido, na faixa de 0,04 a 500 μm .

3.2.3 Obtenção dos compósitos

A obtenção compósitos ocorreu por prensagem uniaxial, seguida de secagem e sinterização, culminando em amostras como as mostradas na Figura 2.

Figura 3: Compósitos mulita/fase vítrea obtidos por sinterização reativa.



Fonte: Elaboração própria.

3.2.3.1 Prensagem

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde

flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça.

Neste trabalho foi utilizada a prensagem uniaxial. Nesta prensagem, o pó é compactado em uma matriz rígida, por aplicação de pressão axial, através de punções rígidos. É geralmente utilizada para conformar peças de geometria simples e de espessura pequena, bem como peças que não apresentam variações na superfície, pois a carga é aplicada apenas em um sentido (ALBERO, 2000).

O processo de prensagem foi realizado na Universidade Federal da Paraíba (UFPB) utilizando prensa MARCON, modelo MPH-30. Para obtenção dos corpos de prova (61 x 21 x 7,5 mm), foi utilizado 13 g da formulação, que foram compactadas a 40 MPa em molde de aço inoxidável.

Figura 4: Prensa hidráulica utilizada na conformação dos corpos de prova.



Fonte: Elaboração própria.

3.2.3.2 Secagem e sinterização

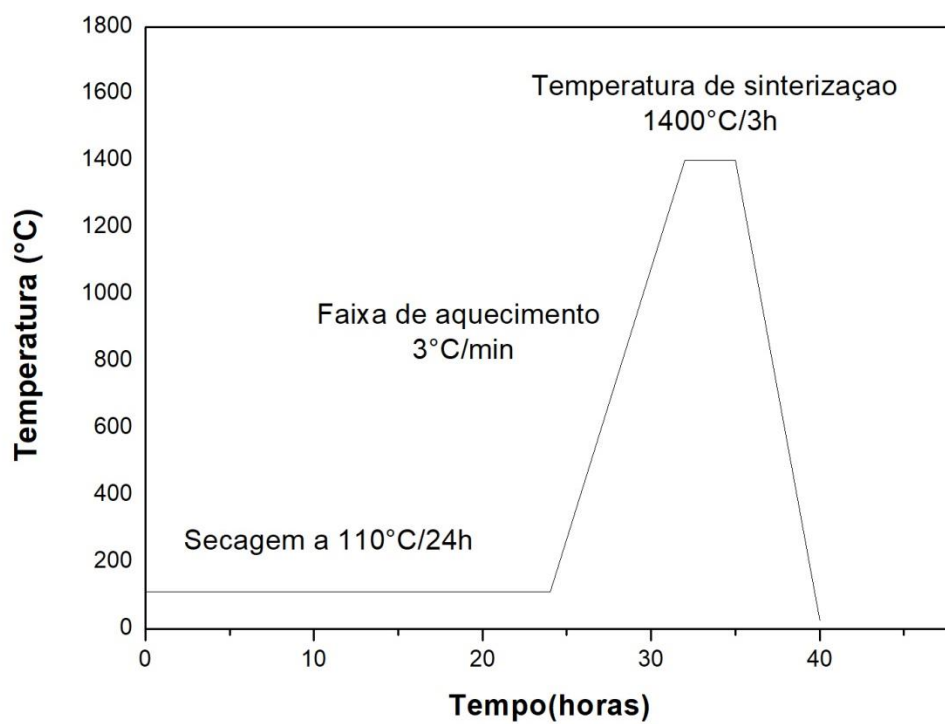
A secagem é uma etapa de extrema importância no processo de fabricação das cerâmicas, o objetivo principal desta etapa é a eliminação da água que é utilizada para formação da massa plástica, esta eliminação ocorre por evaporação através da presença de calor.

A sinterização é conhecida por ser um processo de densificação dos elementos cerâmicos, este processo consiste em um compacto de pós que é transformado em um sólido rígido através de fenômenos de transporte de matéria, em escala atômico, associado a altas temperaturas onde predominam os processos difusivos. A força motriz do processo é o decréscimo da energia livre superficial do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido e completa ou parcialmente denso (COSENTINO, 2006).

O processo de secagem e sinterização foi realizado na Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os corpos de prova após a prensagem foram secos em estufa a 110 °C por 24h. Após a etapa de secagem, os corpos de prova foram sinterizados a 1400 °C em forno da marca INTI, modelo FE-1700, com patamar de 3 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 3°C/min.

A figura 5 mostra uma representação esquemática do ciclo de queima utilizado (a) e o forno (b) utilizado para sinterização.

Figura 5: (a) Ciclo de queima dos compósitos, (b) Forno utilizado no tratamento térmico.



(a)



(b)

Fonte: Elaboração própria.

3.2.4 Caracterização físico-mecânica dos compósitos obtidos

Para avaliar as características físico-mecânicas dos corpos cerâmicos foram feitas as medidas do diâmetro, espessura e pesos dos corpos de prova antes e após cada etapa do processamento. As aferições foram realizadas com o paquímetro digital da marca DIGIMESS, obedecendo todas às normas de utilização. Posteriormente os corpos de prova foram submetidos a ensaios para determinação de propriedades físico-mecânicas, são eles: retração linear de queima (RLq), densidade aparente (DA), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e resistência mecânica à flexão (TRF).

3.2.4.1 Densidade aparente

A densidade aparente pode ser descrita pela razão entre a massa seca e a diferença entre massa saturada e a massa do corpo de prova imerso em água, a formula da densidade aparente é:

$$DA(g/cm^3) = \frac{M_q}{(M_u - M_i)} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

M_q - Massa do corpo de prova seco (g);

M_u - massa do corpo de prova úmido (g);

M_i - Massa do corpo de prova imerso em água (g).

3.2.4.2 Absorção de água

A absorção de água é determinada através do princípio de Arquimedes por imersão de água, os corpos de prova após a queima foram pesados e posteriormente submersos durante 24 hrs, após este tempo, são retirados os corpos de prova e é retirado o excesso de água da superfície com um pano umedecido, após este processo, o material é pesado novamente, obtendo assim sua massa saturada, através da formula abaixo podemos calcular a absorção de água:

$$AA (\%) = \frac{(M_u - M_q) \times 100}{M_q} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

M_q - Massa do corpo de prova seco (g);

M_u - massa do corpo de prova úmido (g).

3.2.4.3 Porosidade aparente

Esta caracterização é avaliada através do método de Arquimedes, onde os corpos de prova queimados são colocados em um fluido de imersão com água na temperatura ambiente, a partir disso podemos calcular:

$$PA (\%) = \frac{(M_u - M_q) \times 100}{(M_u - M_i)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

M_q - Massa do corpo de prova seco (g);

M_u - massa do corpo de prova úmido (g);

M_i - Massa do corpo de prova imerso em água (g).

3.2.4.4 Retração linear à queima

Após a queima, pode ocorrer retrações na peça sinterizada, que vai causar uma variação dimensional linear do comprimento. Estes valores de retração podem ser calculados por:

$$RLq (\%) = \frac{(L_s - L_q) \times 100}{L_s} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

L_s - Comprimento do corpo de prova seco (mm);

L_q - Comprimento do corpo de prova após a queima (mm).

3.2.4.5 Resistência mecânica

O ensaio de resistência mecânica dos corpos de prova foi determinado através da tensão de ruptura à flexão em 3 pontos, sendo utilizada uma máquina SHIMADZU, modelo AG-X 10kN. Este valor pode ser calculado através da fórmula:

$$TRF(MPa) = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times d^2} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

F = Força aplicada, em Newtons;

L = Distância entre os apoios (40mm);

b = Largura do corpo de prova;

d = Altura do corpo de prova.

3.2.5 Caracterização estrutural

3.2.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise mineralógica foi realizada da mesma forma que foi aplicada na matéria prima, sendo nesta etapa analisado os corpos de prova sinterizados.

3.2.5.2 Análise quantitativa: Refinamento Rietveld

O método Rietveld de refinamento de estrutura foi desenvolvido por Hugo Rietveld e é utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. Nesse método os padrões de difração dos materiais cristalinos (picos de difração) são utilizados na análise quantitativa de fases presentes. A altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usados para determinar de forma precisa a estrutura do material. O método de Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos (SANTOS et al., 2011).

3.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, sendo as principais os elétrons secundários e retroespalhados. Essas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações das características topográficas da superfície da amostra e composição química.

A caracterização morfológica da superfície de fratura dos corpos de prova foi realizada na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), LEO 1430, com aumentos de 2 e 10 mil vezes e tensão de aceleração de elétrons de 25 kV.

3.2.6 Caracterização dielétrica

Para avaliar as características dielétricas dos compósitos foi feito um ensaio de espectroscopia de impedância.

3.2.6.1 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica de grande utilidade para a caracterização do comportamento elétrico de materiais e dispositivos eletrônicos em sinais AC. Nesta técnica, aplica-se um potencial externo alternado ao material, enquanto sua resposta é monitorada. A espectroscopia de impedância de cerâmicas permite a separação das contribuições de grão e contorno de grão, as quais ocorrem em valores de frequência característicos. (SANTOS et al., 2009).

A análise por espectroscopia de impedância foi realizado na Universidade Federal da Paraíba (UFPB) usando um potenciostato-galvanostato (Metrohm Autolab) com modulo FRA32M. Os valores de capacitância e constante dielétrica, para capacitores de placas paralelas circulares, foram obtidos aplicando-se as equações 7 e 8.

$$C (F) = \frac{1}{2.\pi.f.Z''} \quad \text{Equação 7}$$

$$E = \frac{C.d}{\epsilon_0.\pi.r^2} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

C = capacitância;

F = frequência;

Z'' = impedância imaginária;

d = espessura do dielétrico;

r = raio do eletrodo circular de prata.

Os compósitos mulita/fase vítrea utilizados na caracterização dielétrica foram obtidos por prensagem uniaxial utilizando matriz de 10 mm com pressão de compactação de 40 MPa. Capacitores de placas paralelas foram obtidos via deposição de eletrodos de prata usando tinta de prata com concentração de 45 %p. A cura dos eletrodos ocorreu a 500 °C por 30 minutos em ar. Uma amostra típica usada nas medidas dielétricas é apresentada na Figura 6.

Figura 6: Amostra típica usada nas medidas dielétricas via espectroscopia de impedância.



Fonte: Elaboração própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidas as caracterizações química, mineralógica e granulométrica das matérias-primas utilizadas e as propriedades físico-mecânicas, estruturais e dielétricas dos compósitos obtidos via sinterização reativa de misturas argila-resíduo de caulim.

4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 2 apresenta as composições químicas, em termos dos principais de óxidos, da argila caulinítica e do resíduo de caulim utilizados neste trabalho.

Tabela 2: Composição química das matérias-primas.

Óxidos	Argila (%)	Resíduo de Caulim (%)
SiO₂	65,3615	73,2710
Al₂O₃	32,4847	20,9190
K₂O	0,9001	3,3120
Fe₂O₃	0,9000	0,8710
Outros	0,3537	1,6270

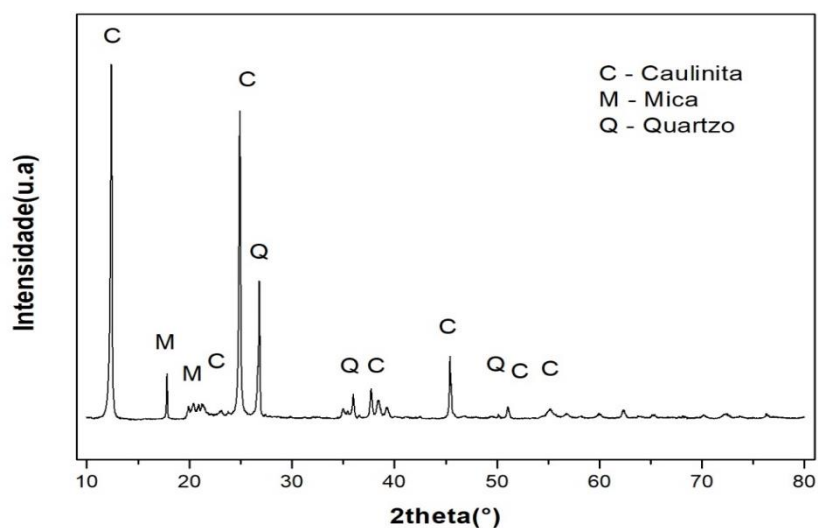
Fonte: Elaboração própria.

Analisando a composição química da argila foi possível observar a presença de altos índices de óxido de alumínio e óxido de silício que são característicos de argila caulinítica (SOUZA SANTOS, 1992). O resíduo de caulim apresenta altos percentuais de óxido de silício e óxido de alumínio assim como a argila, mas destaca-se pela elevada concentração de K₂O, que favorece a formação de fase líquida durante o processo de sinterização, melhorando as propriedades físico-mecânicas.

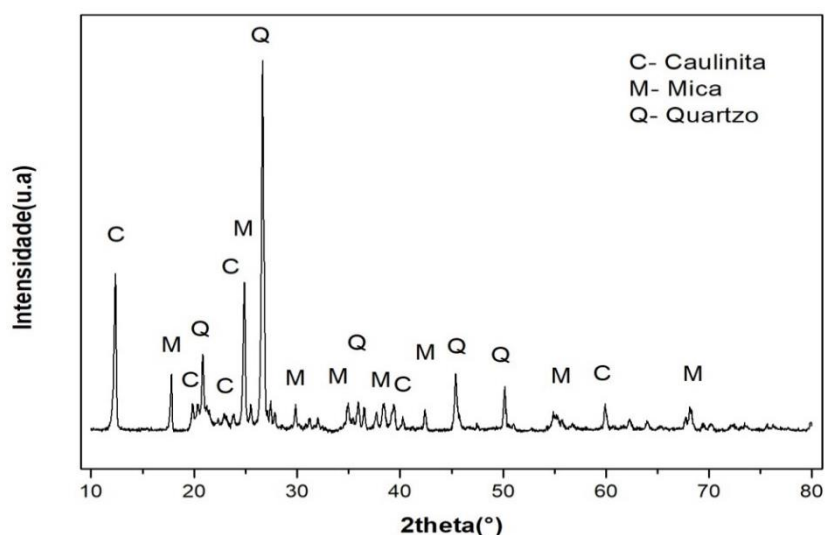
4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 7a e 7b apresentam os difratogramas de raios X das amostras de argila e resíduo de caulim, respectivamente.

Figura 7: Difratogramas de raios X para as amostras estudadas: (A) argila e (B) resíduo de caulim.



(a)



(b)

Fonte: Elaboração própria.

Foi possível observar a presença das fases cristalinas caulinita ($\text{Al}_2 (\text{Si}_2\text{O}_5) (\text{OH})_4$), mica muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e quartzo (SiO_2), tanto para a argila

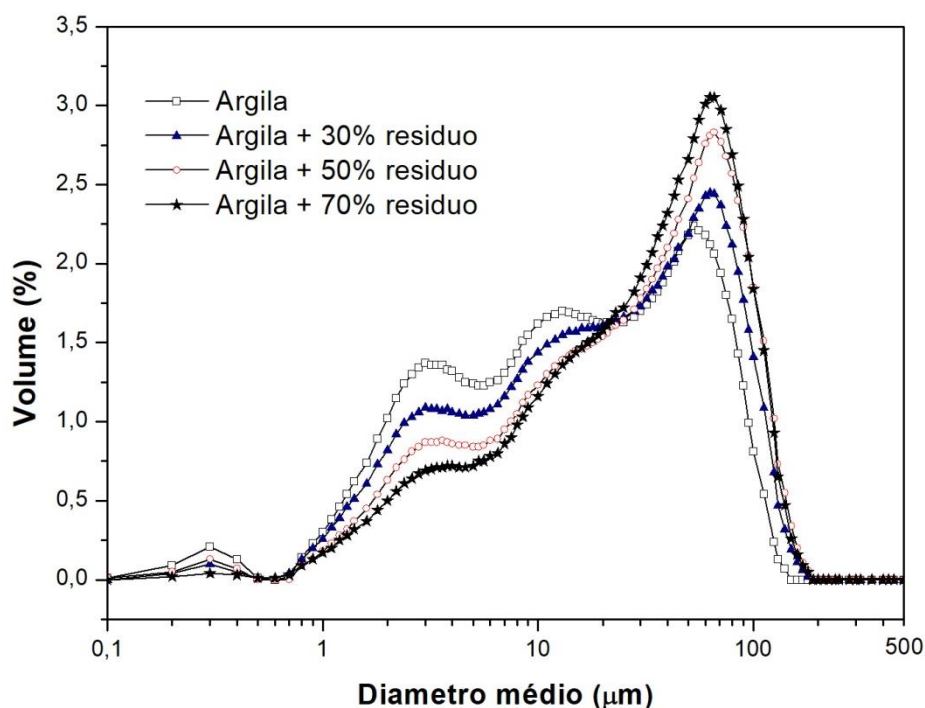
caulinítica como para o resíduo de caulim. No resíduo de caulim é possível observar maior intensidade dos picos de mica muscovita e quartzo. Esses resultados são coerentes, tendo em vista que o processo de beneficiamento do caulim visa retirar as impurezas ricas em quartzo, que são segregadas em grande parte para os resíduos.

A caulinita é um formador de estrutura em uma grande faixa de temperatura de sinterização. A mica muscovita atua como fundente reduzindo a temperatura de fusão da mistura, originando uma fase líquida em temperaturas acima de 1200°C. O quartzo geralmente proporciona maior resistência mecânica e estabilidade térmica ao material sinterizado. Sendo assim, as matérias primas utilizadas nesse trabalho apresentam grande potencial na obtenção de compósitos a base de mulita e fase vítrea.

4.1.3 Análise granulométrica

Os resultados da análise granulométrica das formulações usadas no trabalho são apresentados na Figura 8 pela curva de distribuição do tipo Gauss, na qual as dimensões dos aglomerados de partícula são apresentadas em escala logarítmica.

Figura 8: Distribuição do tipo Gauss das formulações usadas no trabalho.



Fonte: Elaboração própria.

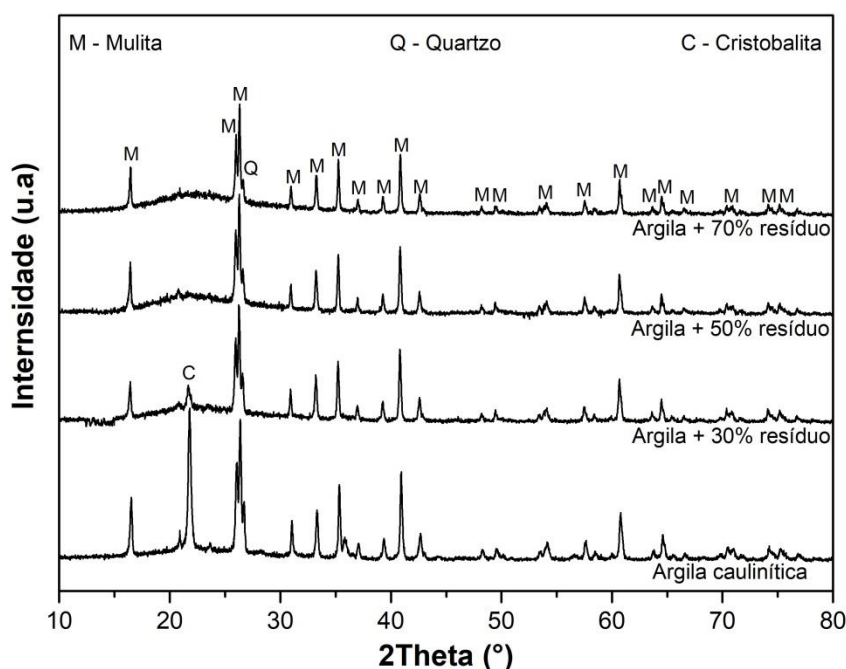
Foi possível observar que a argila pura e as formulações contendo resíduo de caulim apresentam uma larga faixa de distribuição granulométrica que se estendem entre 1 e 200 μm . O resíduo de caulim apresenta uma maior concentração de partículas grosseiras, o que aumenta a concentração de partículas com tamanho entre 10 e 200 μm nas formulações contendo resíduo de caulim, elevando o tamanho médio das partículas em geral. Sendo assim, as formulações contendo argila + 30% resíduo, argila + 50 resíduo e argila + 70% resíduo apresentam tamanho médio de 31,58, 37,22 e 38,80 μm , respectivamente. O tamanho médio das partículas de argila pura é de 25,18 μm .

4.2 Caracterização estrutural dos compósitos

4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 9 apresenta os difratogramas de compósitos obtidos para as diferentes formulações sinterizadas a 1400 °C.

Figura 9: Difratogramas de raios X dos compósitos obtidos para as diferentes formulações sinterizadas a 1400 °C.



Fonte: Elaboração própria.

Os difratogramas das amostras sinterizadas apresentam picos de difração referentes as fases cristalinas mulita, quartzo e cristobalita. Apenas as amostras sem resíduo e com 30% de resíduo apresentaram a fase cristobalita, identificada pela reflexão em aproximadamente $2\theta = 22^\circ$. A intensidade deste pico é menor na amostras com 30% de resíduo. Para os compósitos contendo 50 e 70% de resíduo os resultados indicaram a predominância da fase mulita, seguida de uma componente amorfa (fase vítrea), caracterizada pelo halo em 2θ de 15 a 30° , e quartzo como fase minoritária; não sendo observado a presença da cristobalita. Sendo assim, foi constatado que o aumento da concentração de resíduo de caulim na formulação ajuda a dissolver as fases cristalinas à base de sílica, favorecendo a formação de compósitos mulita/fase vítrea.

4.2.2 Análise quantitativa: Refinamento Rietveld

A tabela 3 apresenta os resultados da análise quantitativa de fases obtidas pelo refinamento Rietveld dos dados de difração.

Tabela 3: Análise quantitativa de fases obtida pelo método Rietveld.

AMOSTRA	FASES PRESENTES (%)				PARÂMETROS DE REFINAMENTO		
	Mulita	Fase Vítrea	Quartzo	Cristobalita	R _{exp} (%)	R _{wp} (%)	GOF
Argila	66,4	17,1	3,5	13	7,51	7,75	1,06
Argila + 30%	50,58	44,9	3,0	1,2	7,75	8,8	1,29
Argila + 50%	43,7	53,9	2,4	---	7,60	7,95	1,09
Argila + 70%	53,4	45	1,6	---	7,52	7,72	1,05

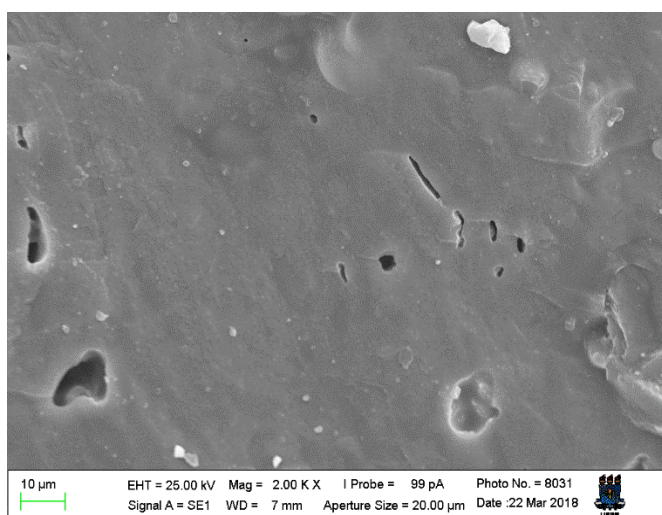
Fonte: Elaboração própria.

De acordo com a análise quantitativa foi possível observar a presença de mulita variando o percentual mássico entre 43,7 a 66,4% e a componente vítrea variando entre 17,1 e 53,9%. Foi comprovado que a adição do resíduo ajudou a dissolver as fases cristobalita e quartzo, reduzindo as concentrações desses minerais em 54% para o quartzo e 100% para a cristobalita na amostra contendo 70% de resíduo. Os índices de qualidade do refinamento estão dentro do reportado na literatura ($GOF < 4$) (TOBY, 2006).

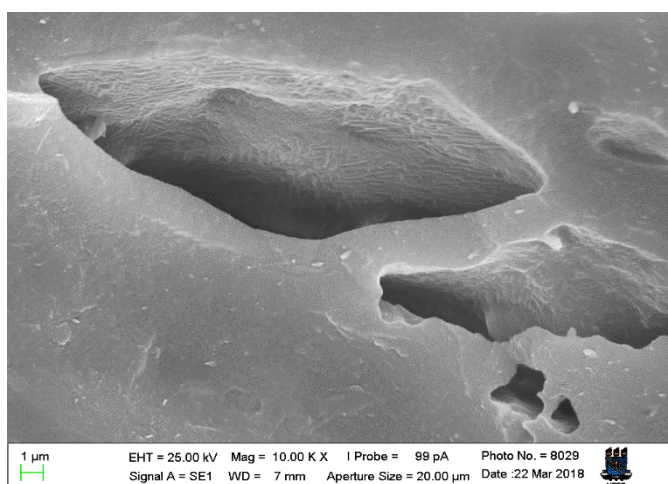
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias da superfície de fratura de compósitos derivados da formulação contendo 50% de resíduo de caulim são mostradas na Figura 10.

Figura 10: Micrografias das superfícies de fratura dos compósitos obtidos com argila + 50% de resíduo: (a) ampliação de 2000x e (b) ampliação de 10000x.



(a)



(b)

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados de MEV indicam a formação de um compósito denso, com grande quantidade de fase vítrea, em conformidade com os resultados de DRX (Figura 9). O mecanismo de sinterização assistida por fase líquida fica evidente

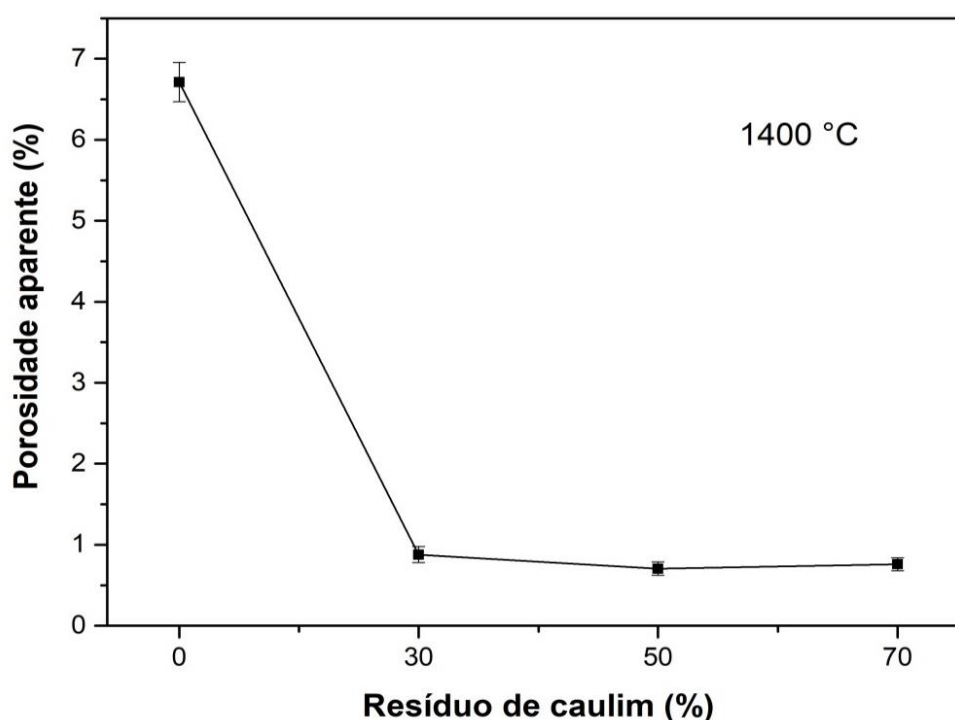
quando analisamos a Figura 10b, onde nota-se a presença de mulita acicular (no interior das cavidades) imersa em uma matriz de fase vítrea.

4.3 Caracterização físico-mecânica

4.3.1 Porosidade aparente

A porosidade aparente é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra. A Figura 11 apresenta os dados obtidos para essa propriedade.

Figura 11: Porosidade aparente para os compósitos obtidos.



Fonte: Elaboração própria.

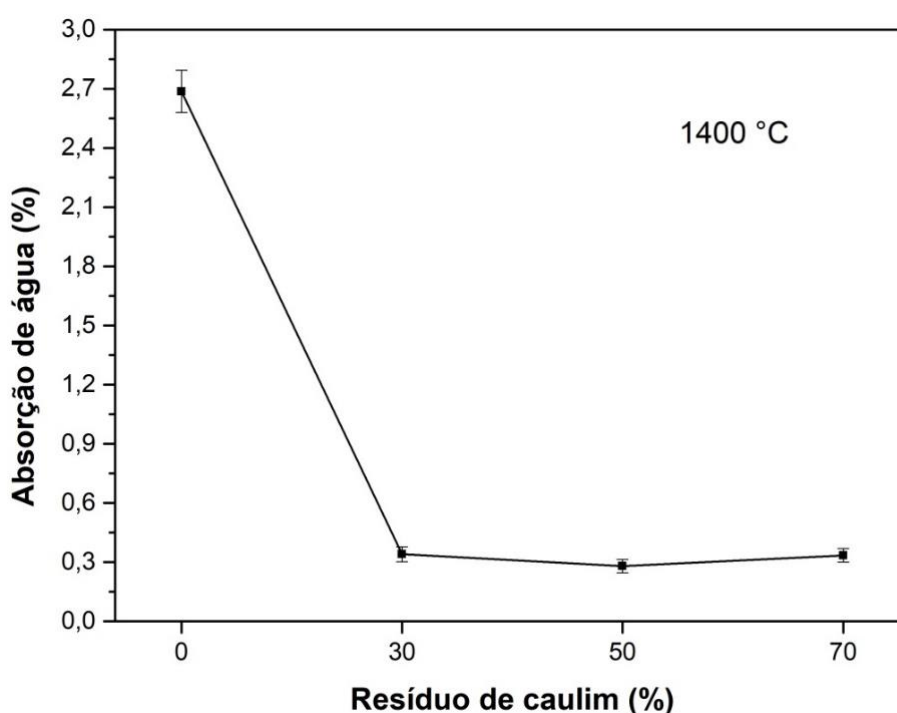
Foi possível observar que a partir da primeira adição de resíduo de caulim na formulação (30% de resíduo) houve uma queda brusca de 88% na porosidade aparente. Essa redução está associada ao processo de sinterização assistida por fase líquida (iniciada a partir de ~ 1200 °C) que provoca o preenchimento dos poros e redução da porosidade. Teores acima de 30% de resíduo não provocam variações

significativas de absorção de água. Estes resultados são bastante positivos, tendo em vista que quanto maior o teor do resíduo, menor será o custo de obtenção do material. Portanto, é possível adicionar maiores quantidades de resíduo a formulação, reduzindo o custo, sem perder o desempenho desta propriedade.

4.3.2 Absorção de água

A absorção de água é definida como o ganho percentual de massa da amostra, quando esta é submersa em água e ocorre o máximo de absorção. A Figura 12 apresenta os dados para essa propriedade.

Figura 12: Absorção de água para os compósitos estudados.



Fonte: Elaboração própria.

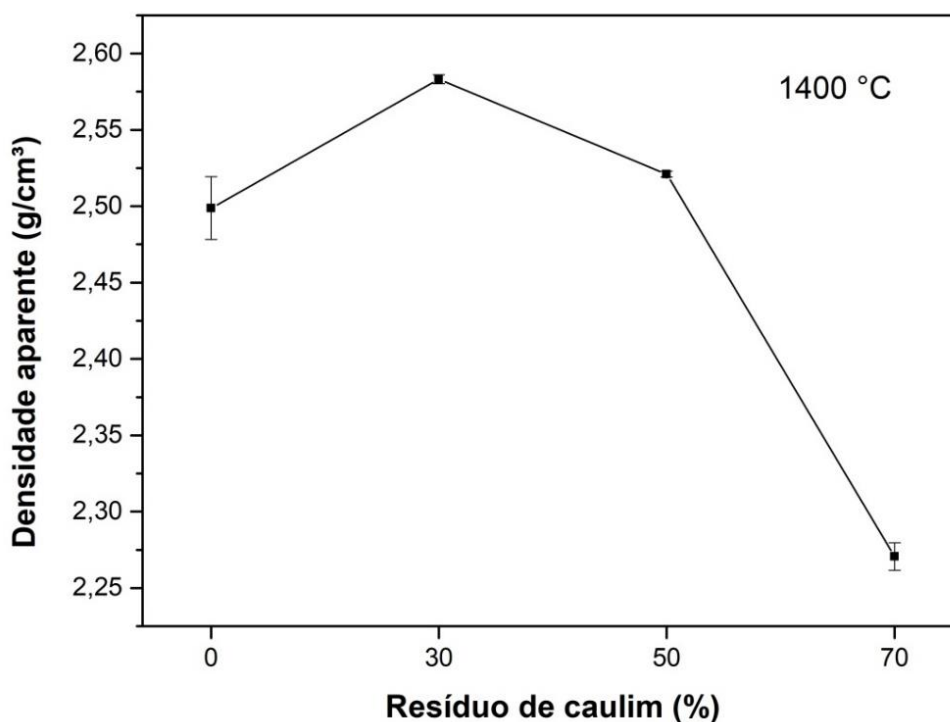
Podemos observar através da Figura 12 que a absorção de água se comporta da forma análoga a porosidade aparente. A partir da primeira adição de resíduo de caulim na formulação (30% de resíduo) há uma queda brusca de 89% na absorção de água, que se mantém estável mesmo com 50 e 70% de adição. A absorção de

água se mantém virtualmente estável com a variação do teor do resíduo entre 30 e 70%.

4.3.3 Densidade aparente

A densidade aparente pode ser definida como a razão entre a massa e o volume. Nesta etapa foi utilizado o princípio de Arquimedes para cálculo da densidade, que é mostrado na Figura 13.

Figura 13: Densidade aparente para os compósitos estudados.



Fonte: Elaboração própria.

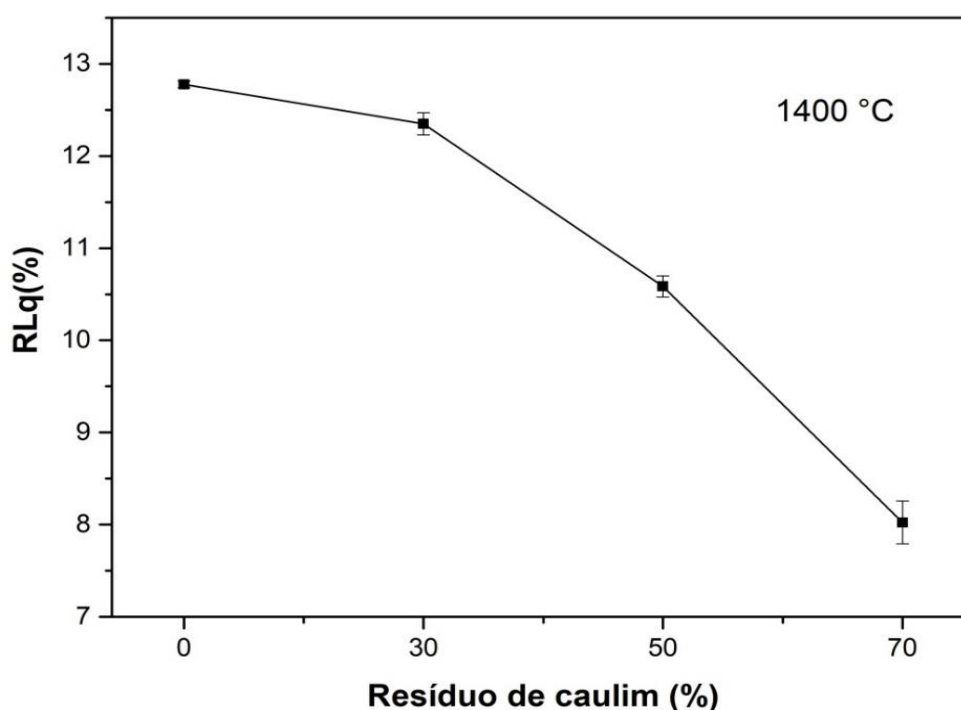
Foi possível observar inicialmente um leve aumento da densidade aparente quando incorporado 30% de resíduo na argila, este aumento se deve à formação de fase líquida que preenche os poros abertos, tornando o material mais denso. Com a adição de 50% de resíduo observa-se uma leve queda de densidade, porém tanto os valores para argila pura, como para a argila + 30% resíduo e argila + 50% resíduo

são muito próximos. Entretanto com a adição de 70% de resíduo na argila, a diminuição da densidade aparente se torna um pouco mais acentuada, isso se deve à maior expansão de ar nos poros fechados.

4.3.4 Retração linear de queima (RLq)

A retração linear de queima indica o quanto o corpo de prova contrai ou expande ($RLq < 0$) após o processo de sinterização. A Figura 14 apresenta os resultados de retração linear de queima para os compósitos obtidos.

Figura 14: Retração linear de queima para os compósitos estudados



Fonte: Elaboração própria.

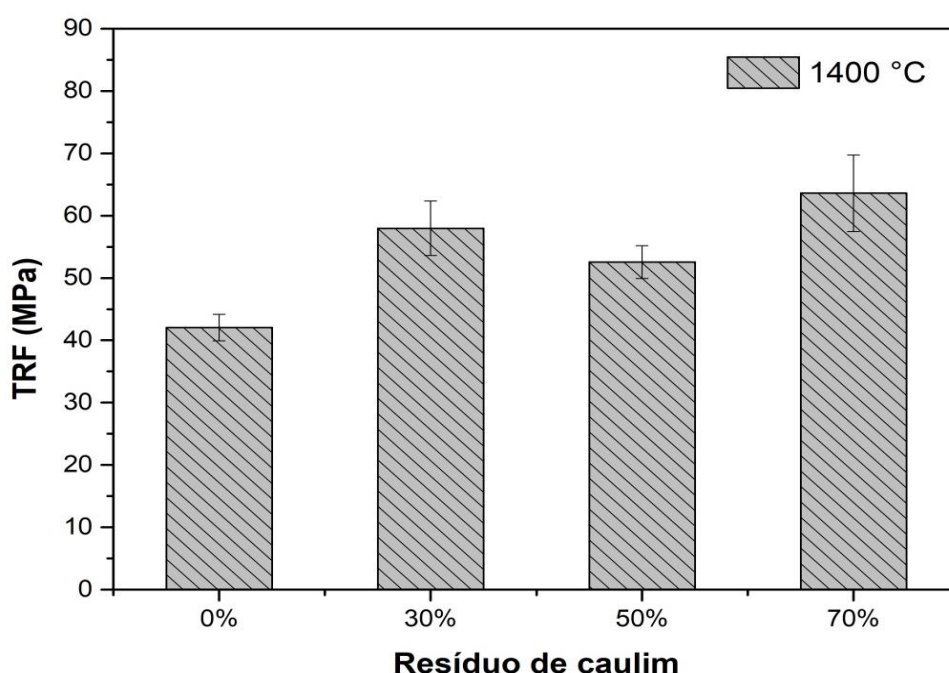
Foi possível observar que o aumento da concentração de resíduo reduziu a retração linear do corpo de prova. Este resultado indica que a adição do resíduo de caulim proporciona maior estabilidade dimensional ao produto final (compósito mulita/vidro). A retração linear reduz de acordo com o aumento do resíduo de caulim

na sua estrutura, tendo em vista a redução do teor de cristobalita, que tende a ser dissolvida na presença de fase líquida associada ao processo de sinterização.

4.3.5 Tensão de ruptura a flexão (TRF)

A Figura 15 apresenta os resultados de TRF em função da concentração de resíduo de caulim.

Figura 15: TRF em função da concentração de resíduo de caulim.



Fonte: Elaboração própria.

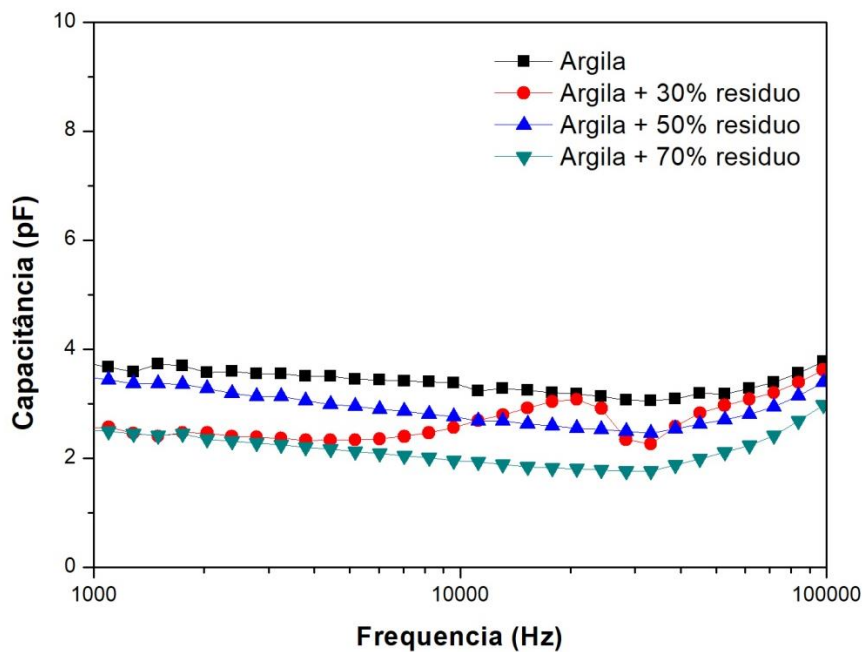
Através do ensaio de flexão, foi possível observar que o aumento da concentração de resíduo favoreceu um aumento da TRF para todas as amostras com incorporação de resíduo. Esse fato pode ser explicado pela presença de mica muscovita no resíduo de caulim, favorecendo a sinterização assistida por fase líquida que diminui a porosidade e melhora as propriedades mecânicas.

4.4 Caracterização dielétrica

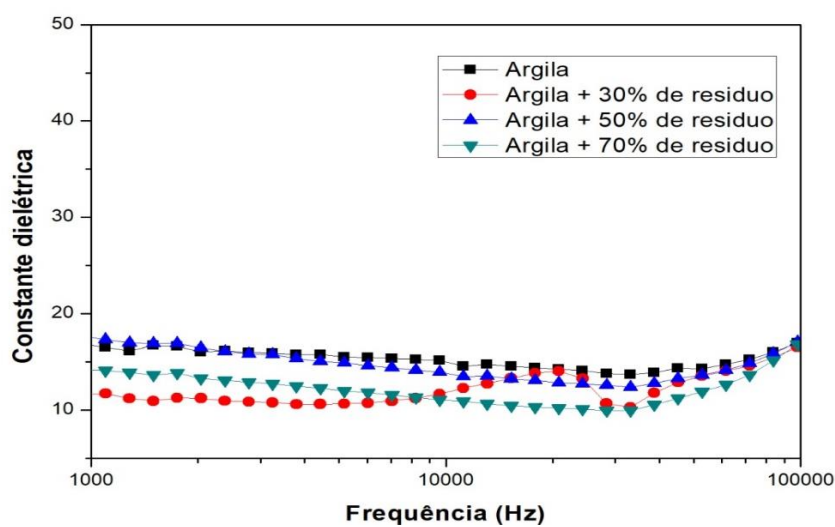
Foi observado através das Figuras 16a e 16b que os resultados obtidos através da espectroscopia de impedância foram bastante satisfatórios, conforme reportado

por El-Kheshen e Zawrah (2003). A presença de resíduo nas amostras praticamente não alterou o seu comportamento dielétrico, o que reduz o custo do capacitor.

Figura 16: (a) Gráfico capacitância x frequência (b) Gráfico constante dielétrica x frequência.



(a)



(b)

Fonte: Elaboração própria

Nas tabelas 4 e 5 foram destacados alguns valores de constante dielétrica e capacitância para valores específicos de frequência.

Tabela 4: Valores de constante dielétrica obtidos no ensaio de espectroscopia.

AMOSTRAS	CONSTANTE DIELÉTRICA		
	1 kHz	10 kHz	100 kHz
Argila	16,51	15,17	16,96
Argila + 30% de resíduo	11,71	11,68	16,51
Argila + 50% de resíduo	17,31	13,92	17,08
Argila + 70% de resíduo	14,19	11,05	16,83

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5: Valores de capacitância obtidos no ensaio de espectroscopia.

AMOSTRAS	CAPACITÂNCIA (pF)		
	1 kHz	10 kHz	100 kHz
Argila	3,67185	3,37522	3,77211
Argila + 30% de resíduo	2,54792	2,56056	3,62029
Argila + 50% de resíduo	3,50698	2,76338	3,38941
Argila + 70% de resíduo	2,51092	1,95513	2,97643

Fonte: Elaboração própria

Podemos destacar que estes valores são muito próximos e o resíduo de caulim influencia muito pouco na propriedade dielétrica dos materiais. A capacitância obtida está na faixa entre 2 a 4 pF, considerado baixa capacitância, podendo ser aplicada em filtros de frequência. Este tipo de capacitor cerâmico pode ser utilizado em circuitos de alta frequência comumente encontrados em televisões, rádios, flash de câmeras e roteadores.

CONCLUSÃO

Foi possível concluir que o resíduo de caulim melhorou as propriedades físico-mecânicas, reduzindo a porosidade aparente, a absorção de água, a retração linear de queima o que significa que a adição do resíduo favorece uma melhor estabilidade dimensional ao compósito. A adição do resíduo de caulim aumentou a tensão de ruptura a flexão devido o mecanismo de sinterização assistida por fase líquida.

Através do ensaio de DRX foi possível atestar que o compósito possui como fases principais a mulita e uma componente amorfa (fase vítrea), além de quartzo como fase minoritária. Através do refinamento Rietveld foi possível comprovar os resultados qualitativos de identificação e identificar que o teor de quartzo presente no compósito é muito baixo.

Foi possível observar através do MEV a formação de um compósito denso, formado basicamente de mulita acicular imersa em uma matriz de fase vítrea.

Foi possível concluir através da espectroscopia de impedância que o compósito pode ser utilizado como material dielétrico para formulação de capacitores de baixa capacitância.

A presença do resíduo nas amostras foi considerada bastante satisfatória, porque conseguiram manter ou melhorar as propriedades estudadas, tornando assim, o compósito obtido, um material com ótima relação custo benefício.

REFERÊNCIAS

- A. B. Luz; A. P. Chaves. Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel. **Série Rochas e Minerais Industriais**. v.1, 2000.
- A. B. Luz; A. R. Campos; E. A. Carvalho; L. C. Bertolino. **Caulim. In. Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**. Ed. Luz, A. B. e LINS, F. A. F. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, 2005, p. 231-262.
- A. E. Souza; S.R. Teixeira; G.T.A. Santos; E. Longo. Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process. **Cerâmica**. V. 59, p. 147-155, 2013.
- A. J. L. Albero. A Operação de Prensagem: Considerações técnicas e sua Aplicação Industrial. **Cerâmica Industria**. v. 3, p. 100 -110, 2000.
- A.K.P. Thakur ; B. Bagchi ; N.A. Hoque ; S. Das. Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina–mullite composite derived from natural Ganges clay. **Applied Clay Science**. v. 114, p. 349-358, 2015.
- B. Kanka; H. Schneider. Sintering mechanisms and microstructural development of coprecipitated mullite. **Journal of Materials Science**. v. 29, p. 1239-1249, 1994.
- C. R. Ferrari; J. A. Rodrigues. Refratários de alumina contendo agregado de mullita-zircônia: aspectos microestruturais. **Cerâmica**. v. 46, p. 83-90, 2000.
- C. Sadik; E. I-E. Amrani; A. Albizane. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**. v.2, p. 83-96, 2014.
- C. V. Dutra; C. B. Gomes. A Fluorescência de Raios x na Geologia. **Edgard Blücher Ltda**. v. 1, 1984.
- C.Y. Chen; G.S. Lan; W.H. Tuan. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 20, p. 2519-2525, 2000.
- D.L. Chinaglia , G. Gozzi, R.A.M. Alfaro e R. Hessel. Impedance spectroscopy used in a teaching lab. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, p 4504, 2008.

G. E. Gonçalves; A. C. S. Sabioni; W. B. Ferraz; G. M. Costa; W. Brito; J. A. Dias; F. A. C. Garcia. Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz. **Revista Escola de Minas**. v. 62, p. 367-372, 2009.

G. Feitosa. **Obtenção de mulita a partir de matérias-primas naturais utilizando ativação mecânica**. 2010. Dissertação (mestrado em engenharia de materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná.

H. J. Kleeble; F. Siegelin; T. Straubinger; G. Ziegler. Conversion of Al_2O_3 - SiO_2 Powder Mixtures to 3:2 Mullite Following the Stable or Metastable Phase Diagram. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 21, p. 2521-2533, 2001.

H. P. A. Alves; J. B. Silva; L. F. A. Campos; S. M. Torres; R. P. S. Dutra; D. A. Macedo. Preparation of mullite based ceramics from clay-kaolin waste mixtures. **Ceramics International**. v. 16, p. 19086-19090, 2016.

H. Schneider; J. Schreurer; B. Hildmann ; Structure and properties of mullite. A review. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 28, p. 329-344, 2008.

I. A. Aksay; J. A. Pask. Stable and Metastable Equilibria in the System SiO_2 - Al_2O_3 . **Journal of American Ceramic Society**. v. 58, p. 507-512, 1975.

J. Gomes; A. I. O. Rocha; R. R. Menezes; S. S. Oliveira; G. A. Neves; H. L. Lira; L. N. L. Santana Obtenção de mulita por queima rápida a partir de argilas bentonitas paraibanas. **56° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Curitiba, Paraná, 2012.

J. Requena; J. F. Bartolomk; J. S. Moya; S. Aza; F. Guitian; G. Thomas. Mullite-Aluminosilicate Glassy Matrix Substrates Obtained by Reactive Coating. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 16, p. 249-254, 1996.

K.G. Liu; G. Thomas; A. Caballero; J.S. Moya; S. Aza. Mullite formation in Kaolinite- α -alumina. **Acta Metall. Mater**. v. 42, P. 489-495, 1994.

L. A. Aksay; D. M. Dabbs ; M. Sarikaya ; Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. **Journal of American Ceramic Society** v. 74, p. 2343-2358, 1991.

M. Bartsh; B. Saruhan; M. Schmucker; H. Schneider ; Novel low temperature processing route of dense mullite ceramics by reaction sintering of amorphous SiO_2

coated alumina particle nanocomposites. **Journal of American Ceramic Society**. v. 74, p. 2448-2452, 1999.

M. Panneerselvam; K. J. Rao. Novel microwave method for the synthesis and sintering of mullite from kaolinite. **Chemistry of Materials**. v. 15, p. 2247-2252, 2013.

P. A. S. L. Cosentino. **Efeitos de Carbetos Metálicos na Sinterização do Carbetos de Boro por Prensagem a Quente**. 2006. Tese (tese em engenharia de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro,

P. Santos. Ciência e Tecnologia de Argilas. **Edgard Blücher Ltda**. v. 1, 1989.

R. F. Giese; C. J. Van Oss. The properties of water and their role in colloidal and biological systems. **CRC Press**, v. 1, 2002.

R. R. Menezes; F. F. Farias; M. F. Oliveira; L. N. L. Santana; G. A. Neves; H. L. Lira; H. C. Ferreira. Kaolin processing waste applied in the manufacturing of ceramic tiles and mullite bodies. **Waste Management & Research**. v. 27, p. 78-86, 2009a.

R. R. Menezes; M. I. Brasileiro; W. P. Gonçalves; L. N. L. Santana; G. A. Neves; H. S. Ferreira; H. C. Ferreira. Statistical design for recycling kaolin processing waste in the manufacturing of mullite-based ceramics. **Materials Research**. v. 12, p. 201-209, 2009b.

R. R. Menezes; M. F. Oliveira; L. N. L. Santana; G. A. Neves; H. C. Ferreira. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos. **Cerâmica**. v. 53, p. 388-395, 2007.

R. R., Menezes; R. R. Almeida; L. N. L. Santana; H. S. Ferreira; G. A. Neves; H. C. Ferreira. Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim na Produção de Blocos e Telhas Cerâmicos. **Revista Matéria**. v. 12, p. 226 - 236, 2007.

R. V. Silva; L. M. M. Azevedo; W. R. R. F. Batista; J. B. Silva; A. M. G. D. Mendonça. Resíduo de Caulim-Avaliação das Propriedades Químicas e Mineralógicas. **Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**. Campina Grande, 2017.